

⑫ 公開特許公報(A)

平2-53768

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成2年(1990)2月22日

C 07 D 207/416
C 09 K 19/54
// G 02 F 1/137

1 0 1

Z

6742-4C
6516-4H
8910-2H

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全6頁)

⑤発明の名称 置換された対掌性酒石酸イミド、その製造方法および液晶混合物の
ドーパントとしてのその用途

②特 願 平1-165490

②出 願 平1(1989)6月29日

優先権主張 ②1988年6月30日③西ドイツ(DE)③P38 22 121.7

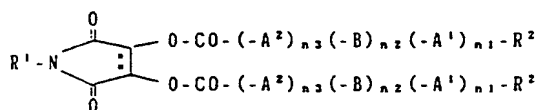
⑦発明者 ギュンテル・シエロウ ドイツ連邦共和国、ベルリン 33、ウインクレルストラ
スキー セ、18ペー
⑦発明者 ベーテル・シュライベ ドイツ連邦共和国、ベルリン30、ビューロウストラ
ー セ、52/アー3
⑦出願人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン (番地
ゲゼルシャフト 無し)
⑦代理人 弁理士 江崎 光好 外1名

明細書

1. 発明の名称 置換された対掌性酒石酸イミド、
その製造方法および液晶混合物の
ドーパントとしてのその用途

2. 特許請求の範囲

1) 水酸基が液晶性基によって置換されている一
般式(1)



[式中、各記号は以下の意味を有する:

R²は炭素原子数 1~16の線状- または分枝状ア
ルキル基——但しこのものは一つまたは隣接
していない二つのCH₂-基が Oまたは Sに交換
されているか——または n1 が 1の場合には
F、Cl、BrまたはCNを意味し、

A¹およびA²は互いに無関係に1,4-フェニレン、
ジアジン-2,5- ジイル、ジアジン-3,6- ジイ
ル、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサソ
-2,5- ジイル、1,3-ジチアン-2,5- ジイルま

たは1,4-ビシクロ(2,2,2) オクチレンを意味
し、但しこれらの基は少なくとも一箇所が F、
Cl、Br、CNおよび/または炭素原子数 1~
12のアルキル基で置換されていてもよく、場
合によっては一つまたは隣接していない二つ
のCH₂-基が酸素原子に交換されており、

BはCO-O、O-CO、CH₂-CH₂、OCH₂、CH₂O、CH=N、
N=CNまたはN=N を意味し、

n1およびn3は互いに無関係に 0、1 または 2を
意味し、n1およびn3は同時に 0ではなく、
n2は 0または 1を意味し、n1+n2+n3は 4より大
きくなくそして

R¹は炭素原子数 1~16の線状または分枝状のア
ルキル基または

R²-(A¹-)ₙ₁(B-)ₙ₂(A²-)ₙ₃ (但し、R²は Hま
たはR²である。)を意味する。]

で表される対掌性の置換酒石酸誘導体。

2) 式(1)中、各記号が以下の意味を有する:

R²は炭素原子数 4~12の線状アルキル基を意味
し、但しこのものは直ぐ次の残基に導く結合

価環に隣接するCH₂基がOに交換されていて
もよく、

A¹およびA²は互いに無関係に1,4-フェニレン、
ジアジン-2,5-ジイルまたは1,4-シクロヘキ
シレンを意味し、

BはCO-O、O-CO、OCH₂またはCH₂Oであり、

n₁およびn₃は互いに無関係に0または1を意味
し、そして

R¹は炭素原子数1~12の線状アルキル基または
R²-(A¹-)_{n₁}(A²-)_{n₃}(但し、R²はHまたは
R²であり、A¹およびA²は1,4-フェニレンまた
は1,4-シクロヘキシレンを意味しそしてn₁お
よびn₃は0または1である。)を意味する。]
で表される請求項1に記載の対掌性の置換酒石
酸誘導体。

3) 式(Ⅰ)中、各記号が以下の意味を有する:

A¹およびA²は互いに無関係に1,4-フェニレンま
たは1,4-シクロヘキシレンを意味し、

BはCO-OまたはO-COでありそして

n₁およびn₃は1である。]

3. 発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

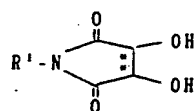
本発明は、置換された対掌性酒石酸イミド類、
その製造方法および液晶混合物のドーパントと
してのその用途に関する。

[従来技術]

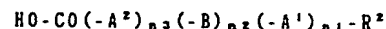
液晶ディスプレイにおいて使用される電気光
学的効果の特性は、一般に温度と一緒に変化する。
特に、多重モードで運転される場合には、
このことが結果として作動温度範囲に不所望の
限界をもたらし得る種々の問題を生ぜしめる。
種々の電気光学的効果の場合には、対掌性化合物
をネマチック液晶に添加することによって、
その際に誘起されるコレステリック捻じれ構造
のピッチの、温度を関数とする電気光学的特性
曲線に有利な影響を及ぼす。例えばコレステリ
ック-ネマチック相転換効果、TN(捻じれネマ
チック)セルおよび最近に提案されたSBE(超
捻じれ複屈折効果)の場合にそうである。一般
に慣用の公知ドーパントは、温度の上昇と共に

で表される請求項2に記載の対掌性の置換酒石
酸誘導体。

4) 請求項1に記載の式(Ⅰ)の酒石酸誘導体を
製造するに当たって、式(Ⅱ)の対掌性N-置換
酒石酸イミドを通する反応性形態の式(Ⅲ)の
液晶性カルボン酸、特に酸ハロゲンド



(Ⅱ)



(Ⅲ)

にて二重にエステル化することの特徴とする、
上記酒石酸誘導体の製造方法。

5) 請求項1に記載の式(Ⅰ)の少なくとも一種
類の対掌性化合物を含有する捻じれ性液晶混合
物。

6) 液晶混合物において温度補正および捻じれの
形成の為に請求項1に記載の式(Ⅰ)の対掌性
化合物を用いる方法。

7) 請求項5に記載の液晶性混合物を含有する液
晶ディスプレイ構成要素。

増加するピッチを誘起する。最近、しばしば望
ましくないこの効果を示さないドーパントも開
示されている。

官能基としてのエステル基を介して液晶性残
基と結合させるように水酸基の所で置換され得
る酒石酸ジエステル類、-ジアミド類または-
ジニトリル類の如き酒石酸誘導体がヨーロッパ
特許出願公開第234,437号公報から公知である。
これらの化合物は、例えば酒石酸ジエステルと
液晶性カルボン酸またはカルボン酸ハロゲン化
物との反応によって製造される。環状酒石酸誘
導体(ジオキソラン誘導体)も上記ヨーロッパ
特許出願公開公報に開示されているが、これら
は酒石酸ジエステル類の水酸基の所で環化する
ことによって形成される。

従来技術から公知のこれらの酒石酸誘導体は、
比較的僅かな添加量の場合には温度補正(tem-
perature compensation)の適切化および顕著な
捻じれ——HTP°螺旋捻じれ力°= 1/p.cで表され
る[但し、pは生じる螺旋構造のピッチ(μm)]

でそして c は対掌性ドーバントの濃度 (重量%) である); 10℃で約 0.23 までの値——を得る為に適しているが、ある種の用途にとってはこの捻じれ力は未だ低過ぎるかおよび/または K 当たり 1% より僅かに下の値での温度依存性が未だ大き過ぎる。

[発明の解決すべき課題]

それ故に本発明の課題は、液晶混合物において対掌性ドーバントとして特に少ない添加量で単独でまたは混合物として使用した場合に、温度補正の適切化およびこれと同時に液晶混合物の特に強力な捻じれを実現させる新規化合物を見出すことである。追加的に比較可能な基礎構造から出発し、分子中での僅かな変化によって特定の方向に分子の性質を変性することも可能であるべきである。

[発明の構成]

本発明は、水酸基の所で液晶性基によって置換された (公知の) 対掌性の置換酒石酸誘導体から出発する。本発明の化合物は、一般式 (I)

$N=CN$ または $N=N$ を意味し、

n_1 および n_3 は互いに無関係に 0、1 または 2 を意味し、 n_1 および n_3 は同時に 0 ではなく、 n_2 は 0 または 1 を意味し、 $n_1+n_2+n_3$ は 4 より大きくなくそして

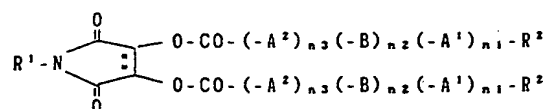
R^1 は炭素原子数 1~16 の線状または分枝状のアルキル基または

$R^2-(A^1-)_{n_1}-(B-)_{n_2}-(A^2-)_{n_3}$ (但し、 R^2 は H または R^2 である。) を意味する。) を意味する。

で表される。

上記の化合物は、N-置換の対掌性酒石酸イミド類でありそして両方のOH基の所でエステル化されている (ピロリジンジオン類)。

上述の課題の別の解決は、対掌性化合物として一般式 (I) の少なくとも一種類の化合物を含有する、少なくとも一種類の対掌性化合物を含有する捻じれ性液晶混合物によっても達成される。* 捻じれ性液晶混合物” という言葉は、ネマチック相、コレステリック相、捻じれスメクチック相および特にスメクチック C (S_c また



[式中、各記号は以下の意味を有する:]

R^2 は炭素原子数 1~16 の線状- または分枝状アルキル基——但しこのものは一つまたは隣接していない二つの CH_2 -基が 0 または S に交換されているか——または n_1 が 1 の場合には F、Cl、Br または CN を意味し、

A^1 および A^2 は互いに無関係に 1,4-フェニレン、ジাজン-2,5- ジイル、ジাজン-3,6- ジイル、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5- ジイル、1,3-ジチアン-2,5- ジイルまたは 1,4-ビスクロ (2,2,2) オクチレンを意味し、但しこれらの基は少なくとも一箇所が F、Cl、Br、CN および/または炭素原子数 1~12 のアルキル基で置換されていてもよく、場合によっては一つまたは隣接していない二つの CH_2 -基が酸素原子に交換されており、

B は CO-O、O-CO、 CH_2-CH_2 、 OCH_2 、 CH_2O 、 $CH=N$ 、

は SmC) 層を含有する混合物を意味する。

本発明の捻じれ性液晶混合物は本発明の特許請求の範囲に記載の少なくとも一種類の対掌性ドーバントを含めて、2~20 の成分、2~15 の成分より成る。他の成分は、ネマチック相、コレステリック相および/または傾斜したスメクチック相から選択するのが有利であり、例えば シッフ塩基、ビスフェニル類、ターフェニル類 (Terphenyls)、フェニルシクロヘキサン類、シクロヘキシルビフェニル類、ピリミジン類、桂皮酸エステル類、コレステロール- エステル類または、p-アルキル安息香酸の色々に橋架した末端極性多核エステルがある。市販の液晶混合物は一般に既に、対掌性ドーバントの添加前に、少なくとも一種類が液晶性である——即ち、誘導体化された形の化合物としてまたは特定の共成分との混合物として液晶相 [= 少なくとも一種類の互変 (清澄温度 > 溶融温度) のまたは単変 (清澄温度 > 溶融温度) のメソ相形成が期待される液晶相] を示す —— 非常の広範の種

々の成分の混合物として存在している。

ドーバントとして新規に開発した化合物によって、液晶性混合物において特に少ない量のドーバントにて特に大きな捻じれを達成することができる。その際、該化合物単独でまたは混合物として追加的に、本質的に温度変化に依存しないピッチを示し得る。即ち、ピッチの増加減少が一般に λ 当たり 0.5% より少ない範囲内にある。液晶性基を適当に変更することによって、右螺旋または左螺旋の何れかを引き起こすことができるかまたは特定の温度で螺旋の逆転を得ることも可能である。即ち、これらの化合物は、ある逆転温度で捻じれの方が変わる事実の特徴がある。この場合におけるこの逆転温度は個々の液晶混合物の固化点と清澄点との間にある。もし市販の液晶混合物を用いる場合には、これは特に $-40^{\circ}\text{C} \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、特に $-20^{\circ}\text{C} \sim +140^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を意味する。本発明の化合物は更に、サーモトポグラフィー(thermal topography)においてまたは“ブルー相”(=比較的小さいピ

ッチ、例えば800 nmより小さいピッチのコレステリック系)の形成の為に使用できる。

有利な一般式(1)の化合物には、各記号が以下の意味を有する:

R^2 は炭素原子数 4~12の線状アルキル基を意味し、但しこのものは直ぐ次の残基に導く結合価標に隣接する CH_2 基が 0に交換されていてもよく、

A^1 および A^2 は互いに無関係に1,4-フェニレン、ジアジン-2,5-ジイルまたは1,4-シクロヘキシレンを意味し、

B は CO-O 、 O-CO 、 OCH_2 または CH_2O であり、

$n1$ および $n3$ は互いに無関係に 0または 1を意味し、そして

R^1 は炭素原子数 1~12の線状アルキル基または $R^2-(A^1-)_{n1}(A^2-)_{n3}$ (但し、 R^2 は H または R^2 であり、 A^1 および A^2 は1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレンを意味しそして $n1$ および $n3$ は 0または 1である。)を意味するものである。

これらの内の特に有利な化合物は、一般式中の各記号が以下の意味を有する:

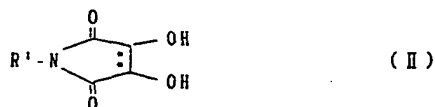
A^1 および A^2 は互いに無関係に1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレンを意味し、

B は CO-O または O-CO でありそして

$n1$ および $n3$ は 1である

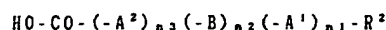
ものである。

上記課題を解決する一般式(1)の化合物の製造方法における原料化合物は、式(II)の対称性のN-置換酒石酸イミド類



[式中、 R^1 は上述の意味を有する。]

であり、これは公知の反応によって[A. Ladenburg, "Ber. dtsch. Chem. Ges." 29, 第2711頁(1896)またはF. Barrow等, J. Chem. Soc., (ロンドン) 1939, 第 638頁] 酒石酸と相応する第一アミン類とから有利に製造できる。上記一般式(II)の対称性N-置換酒石酸イミド類を、式(III)



で表される適当な反応性形態の液晶性カルボン酸、特に酸ハロゲニド(この場合には、 HO の代わりに Br または Cl である)でエステル化する。

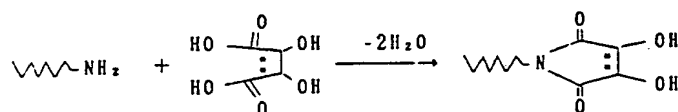
一般に液晶性混合物は、本発明のドーバントを0.01~70重量%、特に0.05~50重量%含有する。

実施例 1 (酒石酸イミドの製造)

0.1 mol (15.0g) のL(+)-酒石酸を5 mlの熱水に溶解しそして 0.1 mol (12.9g) のn-オクチルアミンを滴加する(約 100°C で)。均一な溶液が著しい泡形成下に約 120°C に加熱することによって得られる。次いでこの反応混合物を約 12時間放置し、そして 8時間の間に約 140°C に加熱する。即ち、縮合反応において生じる水は揮発する。冷却後に液体が固化する。約28gの褐色の粘性物質より成る生成物をエタノールにて3回再結晶処理しそしてジエチルエーテルにて洗浄する。純粋な生成物は $140 \sim 143^{\circ}\text{C}$ で溶解しそして $+117^{\circ}\text{C}$ の $[\alpha]_D^{20}$ (エタノール中)

を有する。

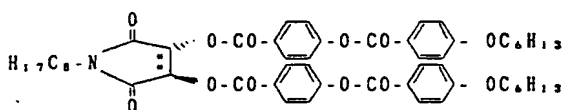
別の酒石酸イミドを同様にして製造する。



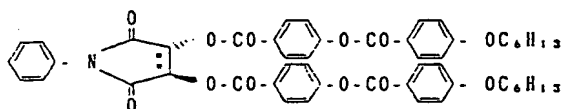
実施例 2 (エステル化の一般的処方)

2 mmolの酸クロライドを最初に 3~5 °Cで水不含 CHCl_3 5 ml中に導入する。次いで、1 mmolの酒石酸イミドおよび 2mgのジメチルアミノピロリジンを次いで 4mlの水不含ピリミジンに溶解しそしてこの溶液を10分間の間に酸クロライド溶液に滴加する。この反応混合物を12時間攪拌し、次いで(最初に水流ポンプでそして次いで油ポンプ減圧装置で)蒸発によって除く。残留する残渣をフラッシュ塔で分離することができる(40~50gの SiO_2 , CH_2Cl_2)。この二重エステル化生成物を CH_2Cl_2 におよび/またはジエチルエーテルに二回溶解し、次いで石油エーテルで沈澱させることができる。

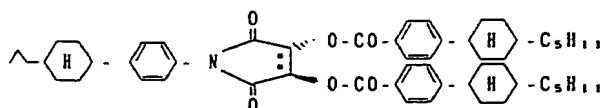
以下の化合物を上記の処方によって合成する:



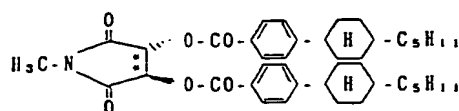
(3R,4R)-(+)-n-1-オクチル-3,4-ビス-[4-(4-n-ヘキシルベンゾイルオキシ)-ベンゾイルオキシ]-ピロリジン-2,5-ジオン



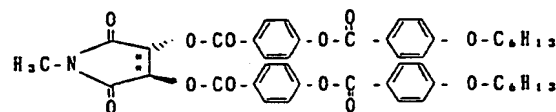
(3R,4R)-(+)-n-1-フェニル-3,4-ビス-[4-(4-n-ヘキシルオキシベンゾイルオキシ)-ベンゾイルオキシ]-ピロリジン-2,5-ジオン



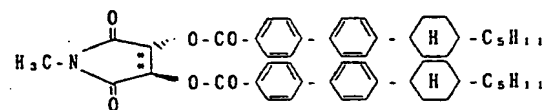
(3R,4R)-1-[4-(トランス-4-n-プロピルシクロヘキシル)-フェニル]-3,4-ビス-[4-トランス-4-n-ペンチルシクロヘキシル)-ベンゾイルオキシ]-ピロリジン-2,5-ジオン



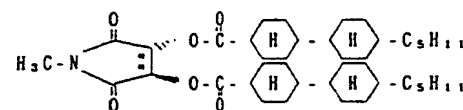
(3R,4R)-(+)-メチル-3,4-ビス-[4-(トランス-4-n-ペンチルシクロヘキシル)-ベンゾイルオキシ]-ピロリジン-2,5-ジオン



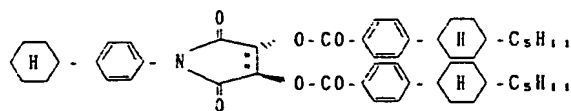
(3R,4R)-(+)-1-メチル-3,4-ビス-[4-(4,5-n-ヘキシルオキシベンゾイルオキシ)-ベンゾイルオキシ]-ピロリジン-2,5-ジオン



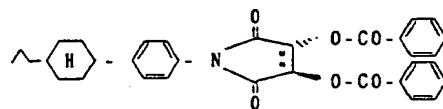
(3R,4R)-(+)-1-メチル-3,4-ビス-[4'-トランス-n-ペンチルシクロヘキシル-4-ジフェニルカルボニルオキシ]-ピロリジン-2,5-ジオン



(3R,4R)-1-メチル-3,4-ビス-(4'-トランス-n-ペンチル-4-ドランス-ビスシクロヘキシルカルボニルオキシ)-ピロリジン-2,5-ジオン



(3R,4R)-1-(4-シクロヘキシル)-フェニル-3,4-ビス-[4-トランス-4-n-フェニル-シクロヘキシル)-ベンゾイルオキシ]-ピロリジン-ジオン(2,5)



(3R,4R)-1-[4-(トランス-4-n-プロピル-シクロヘキシル)-フェニル]-3,4-ビス-(ベンゾイルオキシ)-ピロリジン-ジオン(2,5)

表:

化合物 番号	[p.c]-生成 物としての 捻じれ力 ($\mu\text{m} \cdot \text{重量}\%$)	$\Delta p.c$ (10~ 100 °C)	融点 (°C)	$[\alpha]^{25}$ (CHCl ₃)	濃度 (g/100ml)
2a	-2.67→-2.76	0.09	206	+171° (CHCl ₃)	1.04
2b	-2.69→-2.88	0.19	160	+170° (CHCl ₃)	0.54
2c	-2.47→-2.10	0.37	283 (分解)	+228° (CHCl ₃)	1.04
2d	-4.20→-4.63	0.43	57~58	+136° (CHCl ₃)	1.13
2e	-4.50→-5.80	1.30	184~187	+103° (CHCl ₃)	1.01
2f	+16 → -60	*)	72	+ 77° (CHCl ₃)	0.11
2g	—	—	—	—	—
2h	-18.8→-12.2	6.6	181~183	+83° (CHCl ₃)	0.77
2i	—	—	220	+ 86° (CHCl ₃)	1.19

*) 捻じれの逆転

捻じれ力の測定は、104 °Cの清澄点を持つ市販の広域ネマチック混合物—— Hoffmann-La Roche Aktiengesellschaft (バーゼル/ スイス国) によって製造されている"RO-TN 404" —— 中で実施する。

添付の図面(第1a図)には、[p.c]-値およびMP T-値 [分子捻じれ力 $\beta = 1/p \cdot Nv$ (P はピッチ (m) であり、Nvは対掌性ドーパントの濃度 (mol/m³) である。)] を本発明の化合物2a~2eについて温度の関数としてプロットしてある。捻じれ逆転を示す化合物2fの相応する値は第2b図にプロットしてある。

4. 図面の簡単な説明

第1a図~第2b図
図面は本発明のドーパントの具体例に付いて [p.c]-値およびMPT-値を温度の関数としてプロットしたグラフである。

代理人 江崎 光 好

代理人 江崎 光 史

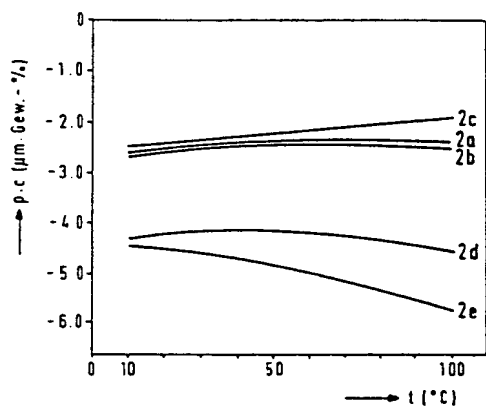


Fig. 1a

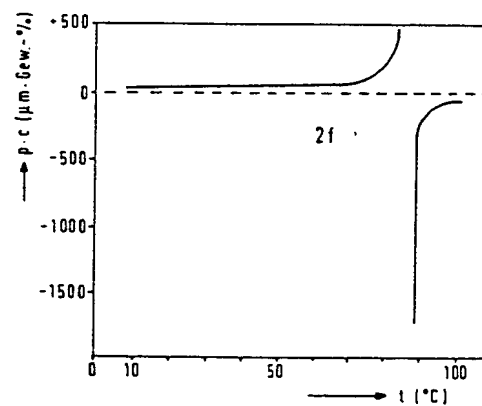


Fig. 2a

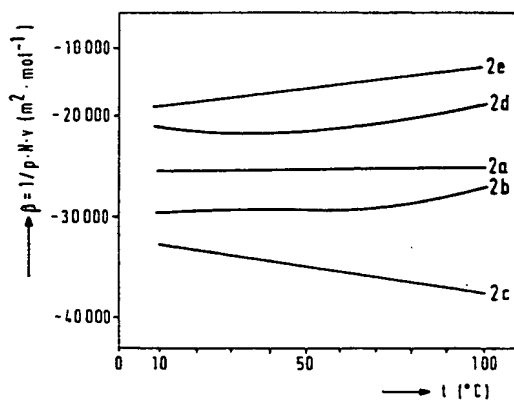


Fig. 1b

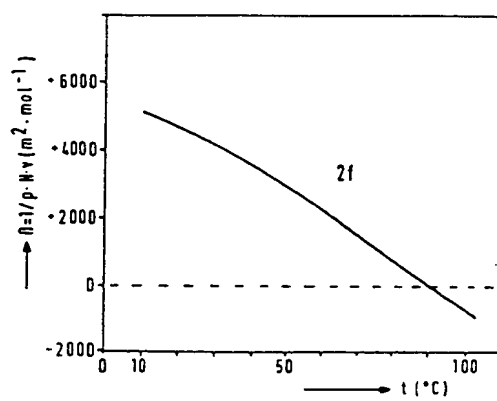


Fig. 2b

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-053768

(43)Date of publication of application : 22.02.1990

(51)Int.Cl.

C07D207/416
C09K 19/54
// G02F 1/137

(21)Application number : 01-165490

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 29.06.1989

(72)Inventor : SCHEROWSKY GUENTER
SCHREIBER PETER

(30)Priority

Priority number : 88 3822121 Priority date : 30.06.1988 Priority country : DE

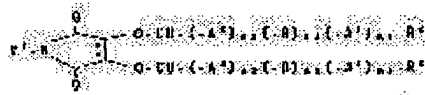
(54) SUBSTITUTED MESOTARTARIC ACID IMIDE, PREPARATION THEREOF AND USE THEREOF AS DOPANT OF LIQUID CRYSTAL MIXTURE

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A meso-substituted tartaric acid derivative of formula I (wherein R₂ is a 1-16C linear, branched alkyl, provided that one or non-adjacent two CH₂-groups of R₂ are exchanged with O, S or R₂ is F, Cl, Br, CN in the case of n₁ being 1; A₁, A₂ are each 1,4-phenylene, diazine-2,5-diyl, diazine-3,6-diyl, etc., provided that these groups can be substituted with F, Cl, Br, etc., at least one position, etc.; B is CO-O, O-CO, CH₂-CH₂, OCH₂, etc.; n₁, n₃ are each 0, 1, 2 and n₁ and n₃ are simultaneously not 0; n₂ is 0, 1; n₁+n₂+n₃ is not more than 4; R₁ is a 1-16C linear, branched alkyl).

USE: Useful as a dopant of a liquid crystal mixture. Attainment of a large torsion with a small amount of the dopant.

PREPARATION: A compound of formula II and a compound of formula III are reacted to obtain the compound of the formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]